

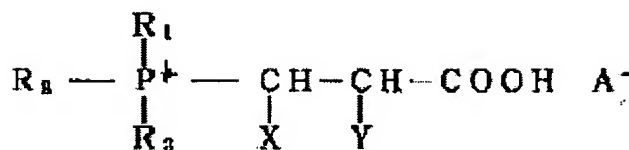
QUATERNARY PHOSPHONIUM INORGANIC ACID SALT AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP10147590
Publication date: 1998-06-02
Inventor: SUGIYA TADASHI; SANO NATSUHIRO
Applicant: NIPPON CHEM IND CO LTD
Classification:
 - international: C07F9/54
 - european:
Application number: JP19960308212 19961119
Priority number(s):

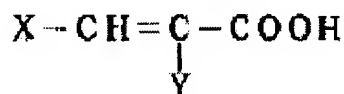
Abstract of JP10147590

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject new high-purity compound, containing no halogen and useful as a catalyst, an electrolyte, an additive, etc., in the field of electronic materials such as a semiconductor element by reacting a triorganophosphine with an unsaturated carboxylic acid compound and then reacting the resultant compound with an inorganic acid.

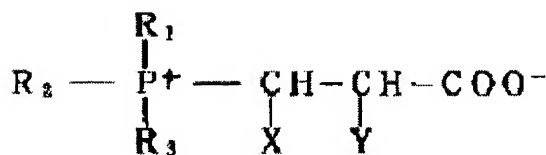
SOLUTION: This new quaternary phosphonium inorganic acid salt is represented by formula I (R1 to R3 are each a 1-8C alkyl; X is H, a 1-4C alkyl, phenyl, carboxyl or a carboxyl ester; Y is H, methyl or carboxymethyl; A<-> is an anion of an inorganic acid), has >=95% purity without containing a free halogen and is useful as a catalyst, an electrolyte, an additive, etc., in the field of electronic materials such as a semiconductor element, a battery or a cell or a capacitor. The compound is produced by reacting a triorganophosphine represented by the formula PR1 R2 R3 with an unsaturated carboxylic acid compound represented by formula II, providing a phosphonium salt, represented by formula III and having a betaine structure and then reacting the resultant compound with an inorganic acid.



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147590

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 F 9/54

識別記号

F I

C 0 7 F 9/54

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-308212
(22) 出願日 平成8年(1996)11月19日

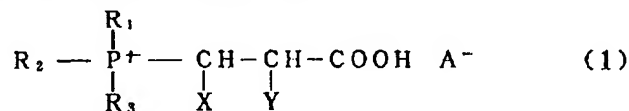
(71) 出願人 000230593
日本化学工業株式会社
東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(72) 発明者 杉矢 正
東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内
(72) 発明者 佐野 夏博
東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内
(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 第四級ホスホニウム無機酸塩及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高純度でハロゲンを実質的に含有しない、半導体素子等の電子材料分野に使用可能な第四級ホスホニウム無機酸塩を提供する。

【解決手段】 トリオルガノホスフィンと、一般式 X*



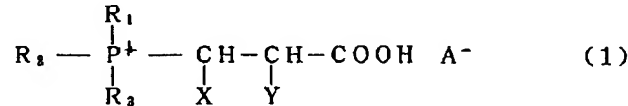
(R₁、R₂、R₃ はC1～8の直鎖または分岐状のアルキル基、Xは水素、C1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基、カルボキシル基またはC1～

* -CH=CY-COOHの不飽和カルボン酸化合物を反応させ、得られたベタイン構造を有するホスホニウム塩と無機酸とを反応させ、一般式1の第四級ホスホニウム無機酸塩を得る。

4のアルキル基のカルボキシルエステル基、Yは水素、メチル基、カルボキシメチル基、A⁻は無機酸のアニオンを示す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式：

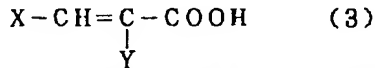


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～8の直鎖または分岐状のアルキル基、 X は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基、カルボキシル基または炭素数1～4のアルキル基のカルボキシルエステル基、 Y は水素、メチル基、カルボキシメチル基、 A^- は無機酸のアニオンを示す)で示される第四級ホス

$$PR_1R_2R_3$$

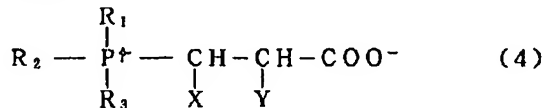
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～8の直鎖または分岐状のアルキル基を示す)で表されるトリオルガノホスフィンと、下記一般式(3)：

【化3】



(式中、 X は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基、カルボキシル基または炭素数1～4のアルキル基のカルボキシルエステル基、 Y は水素、メチル基、カルボキシメチル基を示す)で表される不飽和カルボン酸化合物を反応させて、下記一般式(4)：

【化4】

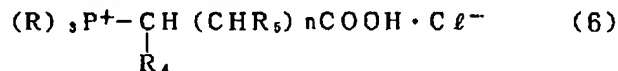


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 、 Y は前記と同義を表す)で表されるベタイン構造を有するホスホニウム塩を得る第一工程と、得られた該ベタイン構造を有するホスホニウム塩と無機酸とを反応させる第二工程からなることを特徴とする、請求項1に記載の第四級ホスホニウム無機酸塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高純度の第四級ホス



【0006】で表される化合物を得る方法、或いは、一般式(6)のアニオンをイオン交換樹脂法によって陰イオン交換して第四級ホスホニウム無機酸塩を得る方法(特開昭52-108499号公報)等が知られている。しかしながら、原料として第四級ホスホニウムハロゲンを用いるため、得られた第四級ホスホニウム無機酸塩中にハロゲンが残存し、また、イオン交換法はイオン交換樹脂によりイオン交換を行うため、樹脂から遊離す

*【化1】

*

※ホニウム無機酸塩であって、純度95%以上、かつ実質的に遊離のハロゲンを含有しない高純度ホスホニウム塩であることを特徴とする第四級ホスホニウム無機酸塩。

【請求項2】 下記一般式(2)：

【化2】

(2)

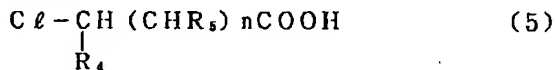
☆ホニウム無機酸塩およびその製造方法に関するものである。とくに本発明の第四級ホスホニウム無機酸塩は、原料に遊離のハロゲンを全く使用しない方法により製造されるので、ハロゲンイオンが微量でも混入するのを嫌う半導体素子、電池、コンデンサー等の電子材料分野における、触媒、電解質、添加剤等に特に好適である。

【0002】

【従来の技術】従来、第四級ホスホニウム無機酸塩は、高価な化合物で、しかも高純度で得ることが難しいことから、用途がかなり限定されてきた。現在、知られている第四級ホスホニウム無機酸塩の製造方法としては、一般式(R)₃Pで表されるトリアルキルホスフィンと、下記一般式(5)：

【0003】

【化5】



【0004】(式中、 R_5 は水素又はヒドロカルビル基、 R_4 は水素、炭素数1～20のアルキル基、カルボキシ基、又は炭素数1～20のアルコキシカルボニル基、 n は0～20を示す)で表される α -クロロ酸との反応により、下記一般式(6)：

【0005】

【化6】

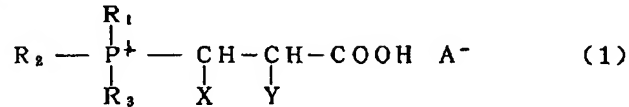
るアミンが製品中に混入し、いずれで得られるものも高純度のものが要求される電子材料には適さない。

【0007】

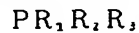
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記課題に鑑み、新規な第四級ホスホニウム無機酸塩の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、トリオルガノホスフィンと不飽和カルボン酸化合物とを反応させることによりベタイン構造を有するホスホニウム塩を製造し、さら

に該化合物と無機酸を反応させることにより、不純物としてハロゲンを含まない高純度の第四級ホスホニウム無機酸塩が得られることを知見し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、不純物としてハロゲンを実質含まない高純度の第四級ホスホニウム無機酸塩及びその製造方法を提供することを目的とする。

*



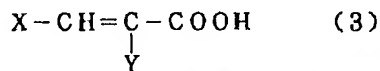
【0010】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～8の直鎖または分岐状のアルキル基、 X は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基、カルボキシル基または炭素数1～4のアルキル基のカルボキシルエステル基、 Y は水素、メチル基、カルボキシメチル基、 A^- は無機酸のアニオンを示す。)で示す



【0012】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～8の直鎖または分岐状のアルキル基を示す)で表されるトリオルガノホスフィンと、下記一般式(3)：

【0013】

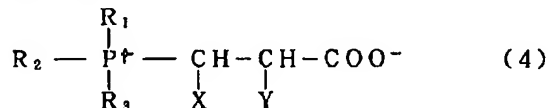
【化9】



【0014】(式中、 X は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基、カルボキシル基または炭素数1～4のアルキル基のカルボキシルエステル基、 Y は水素、メチル基、カルボキシメチル基を示す)で表される不飽和カルボン酸化合物を反応させて、下記一般式(4)：

【0015】

【化10】



【0016】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 、 Y は前記と同義を表す)で表されるベタイン構造を有するホスホニウム塩を得る第一工程と、得られた該ベタイン構造を有するホスホニウム塩と有機酸とを反応させる第二工程からなることを構成上の特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
(出発原料)

(トリオルガノホスフィン) 本発明の第四級ホスホニウム無機酸塩の製造に使用するトリオルガノホスフインは、炭素数1～8の直鎖または分岐状のアルキル基からそれぞれなる R_1 、 R_2 、 R_3 を有する。 R_1 、 R_2 及び R_3 は、同一の基であっても、そうでなくてもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキ

*【0008】

【課題を解決するための手段】本発明が提供しようとする第四級ホスホニウム無機酸塩は、下記一般式(1)

【0009】

【化7】

※される第四級ホスホニウム無機酸塩であって、純度95%以上かつ、ハロゲン不含の高純度ホスホニウム塩であることを構成上の特徴とする。また、その製造方法は、下記一般式(2)：

【0011】

【化8】

(2)

シル基、ヘプチル基、オクチル基、1-メチルベンチル基、2-メチルベンチル基、5-メチルヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、イソヘキシル基等が挙げられる。これらのトリオルガノホスフインの例として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン等が挙げられる。

【0018】(不飽和カルボン酸) 本発明の製造方法の第1工程で、トリオルガノホスフィンと反応させる不飽和カルボン酸は、前記一般式(3)の構造を有し、 X としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、カルボキシル基、カルボキシメトキシ基、カルボキシエトキシ基、カルボキシプロポキシ基等が挙げられる。 Y としては、水素原子、メチル基、カルボキシメチル基等が挙げられる。これらの不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、トランス-ケイ皮酸、イタコン酸等が挙げられる。

【0019】(無機酸) 本発明の製造方法の第2工程で使用する無機酸は、広範囲のものを使用することができ、特に制約はない。該無機酸は一般式(AH)で表すことができ、これからプロトンを放出したアニオンが、一般式(1)の A^- を構成する。無機酸のアニオンの具体的な例として、硫酸、亜硫酸、アミド硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、過塩素酸、過酸素酸、オルト過酸素酸、過マンガン酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、砒酸、亜砒酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸、六フッ化リン酸、六フッ化アンチモン酸、六フッ化砒酸、クロム酸、

塩酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、セレン酸、亜セレン酸、シアン酸、チオシアン酸、テルル酸、亜テルル酸、珪酸、けいフッ化水素酸、ヘキサフルオロ珪酸、ポリリン酸、メタリン酸、モリブデン酸等のアニオンを例示することができる。

【0020】(目的生成物：第四級ホスホニウム無機酸塩) 本発明の目的化合物である上記一般式(1)の第四級ホスホニウム無機酸塩は、例えば、トリエチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・p-トルエンスルホネート、トリエチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・メタンスルホネート、トリエチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・クロライド、トリエチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・テトラフルオロボレート、トリエチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・フルオリド、トリエチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・スルフェート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・p-トルエンスルホネート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・メタンスルホネート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・テトラフルオロボレート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・フルオリド、トリ-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・スルフェート、トリ-n-オクチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・p-トルエンスルホネート、トリ-n-オクチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・メタンスルホネート、トリ-n-オクチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・フルオリド、トリ-n-オクチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・スルフェート、トリエチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・p-トルエンスルホネート、トリエチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・メタンスルホネート、トリエチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・テトラフルオロボレート、トリエチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・フルオリド、トリエチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・スルフェート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・p-トルエンスルホネート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・メタンスルホネート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・テトラフルオロボレート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・フルオリド、トリ-n-ブチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・スルフェート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・p-トルエンスルホネート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・メタ

1-フェニルエチル)ホスホニウム・テトラフルオロボレート、トリ-n-ブチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・フルオリド、トリ-n-ブチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・スルフェート、トリ-n-オクチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・p-トルエンスルホネート、トリ-n-オクチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・メタンスルホネート、トリ-n-オクチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・テトラフルオロボレート、トリ-n-オクチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・フルオリド、トリ-n-オクチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・スルフェート、トリ-n-ブチル(2,3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・p-トルエンスルホネート、トリ-n-ブチル(2,3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・メタンスルホネート、トリ-n-ブチル(2,3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・テトラフルオロボレート、トリ-n-ブチル(2,3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・フルオリド、トリ-n-ブチル(2,3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・スルフェート等が挙げられる。

【0021】(製造方法)

(第一工程) 本発明の第一工程は、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン等の前記一般式(2)で表されるトリオルガノホスフィンと、例えば、アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、trans-ケイ皮酸等の前記一般式(3)で表される不飽和カルボン酸化合物を反応させて、例えば、3-カルボキシ-3-トリエチルホスホニオプロパナート、3-カルボキシ-3-トリ-n-ブチルホスホニオプロパナート、3-カルボキシ-3-トリ-n-オクチルホスホニオプロパナート、3-カルボキシ-3-トリエチルホスホニオブタナート、3-カルボキシ-3-トリ-n-ブチルホスホニオブタナート、3-フェニル-3-トリ-n-ブチルホスホニオプロパナート、3-フェニル-3-トリ-n-オクチルホスホニオプロパナート、2-カルボキシメチル-3-トリエチルホスホニオプロパナート、2-カルボキシメチル-3-トリ-n-ブチルホスホニオプロパナート、2-カルボキシメチル-3-トリ-n-オクチルホスホニオプロパナート等の前記一般式(4)で表されるベタイン構造を有するホスホニウム塩を得る工程である。

【0022】第一工程の反応条件は、反応温度は通常10~100℃、好ましくは30~80℃であり、反応時間は通常1~24時間、好ましくは2~15時間である。反応は、常圧または加圧のいずれで行ってもよい。トリオルガノホスフィンとカルボン酸化合物との反応時のモル比は、1:1~1:5、好ましくは1:1~1:

2モルが適当である。反応終了後、析出する結晶を濾過するか、反応液を濃縮することにより、ベタイン構造を有するホスホニウム塩を得ることができる。

【0023】(第二工程)次いで、行う第二工程は、上記で得られたベタイン構造を有するホスホニウム塩と、上記で示した所望の無機酸とを反応溶媒中で反応させて、一般式(4)で示される第四級ホスホニウム無機酸塩を得る工程である。反応温度は通常10~100℃、好ましくは20~50℃である。反応時間は通常0.1~3時間、好ましくは0.3~1時間である。ベタイン構造を有するホスホニウム塩と無機酸との反応時のモル比は、1:1~1:5、好ましくは1:1が適当である。反応終了後、反応液を常法により、濃縮することにより、目的とする化合物を得ることができる。また、必要に応じ、再結晶法やその他の精製操作を施すことにより、より一層高純度品を得ることができる。

【0024】なお、第一工程及び第二工程の反応溶媒としては、原料と生成物と反応しない不活性溶媒であれば特に限定はないが、例えば水、アセトニトリル、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、ヘキサン、オクタン等の直鎖炭化水素、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。本発明の製造方法で得られる第四級ホスホニウム無機酸塩は、不純物としてハロゲンを実質的に含まず高純度のものであるので、各種産業分野、例えばハロゲンイオンが微量でも混入するのを嫌う半導体素子、電池、コンデンサー等の電子材料分野における、触媒、電解質、添加剤等に特に好適である。また、第四級ホスホニウム無機酸塩の末端にあるカルボキシ基と反応させることにより、ホスホニウム塩基を持つ高分子化合物を得ることができる。このような機能性高分子化合物は、抗菌性、帯電防止性、導電性、難燃性を持つ高分子化合物として有用である。

【0025】なお、上記の如き本発明に係る化合物において、実質的にハロゲン不含とは、化合物中に遊離のハロゲンイオンを含まないことを意味し、ハロゲン元素として1ppm以下をいう。また、これらの化合物は、いずれも純度95%以上の高純度であることが特徴である。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に説明する。

実施例1

(トリ-*n*-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・*p*-トルエンスルホネートの合成) 温度計、コンデンサー、攪拌機、滴下ロートを備えた1L四つ口フラスコを十分に窒素で置換し、トリ-*n*-ブチルホスフィン202.3g(1.0モル)、水300mlを仕込んだ。50℃に昇温し、アクリル酸75.7g(1.05モ

ル)を徐々に滴下した。滴下終了後、液温を80℃に上げて、さらに3時間熟成した。冷却後、二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出されなかった。反応液をエバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、白色固体278.5gを得た。この固体を、アセトン-酢酸エチル(1:1)で再結精製し、真空ポンプで乾燥して白色結晶254.8gを得た。過塩素酸滴定により求めた純度は、98.8%で、収率は91.7%であった。分析結果は以下のとおりであった。

【0027】融点: 161.5~162.8℃

FAB-MS: 275 [M+H]⁺

¹H-NMR (TMS, δ): 0.96 (9H, t, J = 7.1 Hz), 1.41~1.63 (12H, m), 2.19~2.35 (6H, m), 2.35~2.43 (2H, m), 2.43~2.61 (2H, m)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2961, 2934, 2874, 1584, 1466, 1391, 1099, 918

【0028】上記で得られた3-トリ-*n*-ブチルホスホニオプロパナートを138.7g(0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、純水200mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、*p*-トルエンスルホン酸・一水塩95.1g(0.5モル)を純水200mlに溶解させた溶液を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、融点78~81℃の白色固体222.6gを得た。過塩素酸による非水中和滴定の純度は、98.3%で、硝酸銀滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は以下のとおりであった。

【0029】FAB-MS (Pos.): 275

¹H-NMR (TMS, δ): 0.92 (9H, t, J = 6.8 Hz), 1.31~1.72 (12H, m), 2.19~2.41 (6H, m), 2.40 (3H, s), 2.50~2.68 (2H, m), 2.95~3.12 (2H, m), 7.11~7.29 (2H, m), 7.71~7.89 (2H, m), 9.8 (1H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 2961, 2933, 2874, 1736, 1240, 1119, 1011, 682

【0030】実施例2

(トリ-*n*-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・テトラフルオロボレーートの合成) 実施例1と同様な操作で3-トリ-*n*-ブチルホスホニオプロパナートを得、次いで、該化合物138.7g(0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、純水400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、42%ほうフッ化水素酸104.5g(0.5モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体180.2gを

得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、98.5%で、硝酸銀滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。

【0031】FAB-MS (Pos.) : 275

¹H-NMR (TMS, δ) : 0.92 (9H, t, J = 6.9 Hz), 1.39~1.72 (12H, m), 2.06~2.31 (6H, m), 2.48~2.56 (2H, m), 2.66~2.82 (2H, m), 8.08 (1H, s)

FT-IR (液膜, cm^{-1}) : 3450, 2963, 2937, 2876, 1740, 1467, 1418, 1240, 1188, 1061, 821

【0032】実施例3

(トリ-*n*-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・フルオライドの合成) 実施例1と同様な操作で3-トリ-*n*-ブチルホスホニオプロパナートを得、次いで、該化合物138.7g (0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、純水400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、47%フッ化水素酸21.7g (0.5モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体149.4gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、99.5%で、硝酸銀滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は以下のとおりであった。

【0033】FAB-MS (Pos.) : 275

¹H-NMR (TMS, δ) : 0.96 (9H, t, J = 7.1 Hz), 1.49~1.68 (12H, m), 2.18~2.40 (6H, m), 2.40~2.52 (2H, m), 2.52~2.70 (2H, m), 11.53 (1H, s)

FT-IR (液膜, cm^{-1}) : 2961, 2935, 2874, 1723, 1466, 1412, 1239, 1099, 817

【0034】実施例4

(トリ-*n*-オクチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・テトラフルオロボレータの合成) 実施例1と同様の装置を十分に窒素で置換し、トリオクチルホスフィン370.6g (1.0モル)を仕込んだ。アクリル酸75.7g (1.05モル)を水300mlに溶解させ、約30分で滴下した。さらに、80℃で6時間熟成した。二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出されなかった。反応液をエバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥すると、白色結晶430.4gを得た。過塩素酸滴定により求めた純度は、97.9%で、収率は95.2%であった。FAB-MSで測定した結果、生成物は、3-トリ-*n*-オクチルホスホニオプロパナートであった。3-トリ-*n*-オクチルホスホニオプロパナート226.1g (0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、純水400mlに溶解させ

た。この溶液に攪拌しながら、42%ほうフッ化水素酸104.5g (0.5モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体264.5gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、98.3%で、硝酸銀滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。

【0035】FAB-MS (Pos.) : 443

¹H-NMR (TMS, δ) : 0.88 (9H, t, J = 6.6 Hz), 1.18~1.63 (36H, m), 2.08~2.31 (6H, m), 2.38~2.51 (2H, m), 2.70~2.86 (2H, m), 8.81 (1H, s)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3450, 2957, 2927, 2857, 1741, 1466, 1418, 1243, 1065, 819

【0036】実施例5

(トリ-*n*-ブチル(1,2-ジカルボキシエチル)ホスホニウム・スルフェートの合成) 温度計、コンデンサー、攪拌機、滴下ロートを備えた1L四つ口フラスコを十分に窒素で置換し、トリ-*n*-ブチルホスフィン202.3g (1.0モル)を仕込んだ。マレイン酸118.4g (1.02モル)を純水300mlに溶解した溶液を攪拌しながら約30分かけて徐々に滴下したところ、液温が16℃から51℃まで上昇した。さらに、60℃で3時間熟成した。二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出されなかった。反応液を冷却すると、40℃付近で白色の結晶が析出してきた。得られた結晶を濾別し、真空ポンプで乾燥することにより、白色結晶309.5gを得た。この結晶を示差熱分析した結果、結晶水を1モル含んでおり、過塩素酸滴定により求めた純度は、98.9%で、収率は91.0%であった。このものの各種分析結果は次のとおりであった。

【0037】融点 : 99~100℃

FAB-MS : 319 [M+H]⁺

¹H-NMR (TMS, δ) : 0.96 (9H, t, J = 6.0 Hz), 1.1~1.9 (12H, m), 1.9~2.6 (6H, m), 2.65~3.25 (2H, m), 3.38~4.02 (1H, m), 7.8 (1H, s)

IR (KBr, cm^{-1}) : 3440, 2970, 1710, 1605, 1465, 1345, 1280, 1098, 902

【0038】得られた3-カルボキシ-3-トリ-*n*-ブチルホスホニオプロパナート・一水塩171.6g (0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、純水400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、濃硫酸25.3g (0.25モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、融点114~115℃の白色固

体179.7gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、98.0%で、硝酸銀滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は以下のとおりであった。

【0039】FAB-MS (Pos.) : 319

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, δ) : 0.99 (9H, t, J = 6.9 Hz), 1.45~1.62 (12H, m), 2.29~2.50 (6H, m), 2.75~2.88 (2H, m), 3.61~3.72 (1H, m), 9.81 (2H, s)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3450, 2964, 2936, 2876, 1735, 1466, 1402, 1229, 1119, 837, 620

【0040】実施例6

(トリ-n-ブチル(1,2-ジカルボキシエチル)ホスホニウム・クロライドの合成) 実施例6と同様な操作で3-カルボキシ-3-トリ-n-ブチルホスホニオプロパナート・一水塩を得、次いで、該化合物171.6g (0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、純水400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、35%塩酸52.1g (0.5モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、融点138~139℃の白色固体178.3gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、97.1%で、硝酸銀滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は以下のとおりであった。

【0041】FAB-MS (Pos.) : 319

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, δ) : 0.99 (9H, t, J = 6.9 Hz), 1.45~1.62 (12H, m), 2.29~2.50 (6H, m), 2.91~3.08 (2H, m), 3.82~4.00 (1H, m), 9.18 (2H, s)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3450, 2962, 2934, 2876, 1737, 1401, 1354, 1199, 820

【0042】実施例7

(トリ-n-ブチル(1,2-ジカルボキシエチル)ホスホニウム・フルオライドの合成) 実施例6と同様な操作で3-カルボキシ-3-トリ-n-ブチルホスホニオプロパナート・一水塩を得、次いで、該化合物171.6g (0.5モル)を1Lのテフロン製三角フラスコにいれ、純水400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、47%フッ化水素酸21.7g (0.5モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、融点61~74℃の白色固体173.9gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、95.2%で、硝酸銀滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は以下のとおりであった。

【0043】FAB-MS (Pos.) : 319

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, δ) : 0.96 (9H, t, J = 6.8 Hz), 1.45~1.62 (12H, m), 2.28~2.49 (6H, m), 2.80~3.18 (2H, m), 3.62~3.81 (1H, m), 9.55 (2H, s)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3450, 2958, 2932, 2873, 1730, 1466, 1212, 903, 725

10 【0044】実施例8

(トリ-n-ブチル(1,2-ジカルボキシエチル)ホスホニウム・メタンスルフォネートの合成) 実施例6と同様な操作で3-カルボキシ-3-トリ-n-ブチルホスホニオプロパナート・一水塩を得、次いで、該化合物171.6g (0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、純水400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、メタンスルホン酸48.1g (0.5モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、融点91~93℃の白色固体205.3gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、98.8%で、硝酸銀滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は以下のとおりであった。

【0045】FAB-MS (Pos.) : 319

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, δ) : 0.97 (9H, t, J = 6.8 Hz), 1.45~1.71 (12H, m), 2.22~2.50 (6H, m), 2.79 (3H, s), 3.00~3.21 (2H, m), 3.85~4.00 (1H, m), 8.96 (2H, s)

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3540, 2965, 2936, 2875, 1736, 1466, 1407, 1201, 1060, 785

【0046】実施例9

(トリエチル(1,2-ジカルボキシエチル)ホスホニウム・テトラフルオロボレーートの合成) 実施例10と同様な操作で3-カルボキシ-3-トリエチルホスホニオプロパナート・一水塩を得、次いで、該化合物127.9g (0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、メタノール400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、42%ほうふっ化水素酸104.5g (0.5モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体160.2gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、98.4%で、硝酸銀滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。

【0047】FAB-MS (Pos.) : 235

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, δ) : 0.98~1.42 (9H, m), 2.18~2.50 (6H, m), 2.80~3.00 (2H, m), 3.71~3.89 (1H, m), 9.18 (2H, s)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3450, 2953, 2930, 2894, 1733, 1412, 1234, 1172, 1068, 782

【0048】実施例10

(トリ-n-ブチル(2,3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・メタンスルホネートの合成) 温度計、コンデンサー、攪拌機、滴下ロートを備えた1L四つ口フラスコを十分に窒素で置換し、トリ-n-ブチルホスフィン202.3g (1.0モル)、イタコン酸132.7g (1.02モル)、純水300mlを仕込んだ。徐々に温度を上げて、80℃で4時間反応させた。二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出されなかった。反応液をエバポレーターで濃縮し、真空ポンプで乾燥することにより、白色固体337.2gを得た。さらに、酢酸エチルで再結精製したところ、融点163~164℃の白色結晶306.9gを得た。分析結果は次のとおりで、2-カルボキシメチル-3-トリ-n-ブチルホスホニオブロバナートであった。過塩素酸滴定による純度は、99.2%で、精製後の収率は91.6%であった。

【0049】FAB-MS: 333 [M+H]⁺

¹H-NMR (TMS, δ): 0.97 (9H, t, J = 6.9Hz), 1.42~1.61 (12H, m), 2.20~2.31 (6H, m), 2.31~2.68 (2H, m), 2.68~2.78 (2H, m), 2.98~3.10 (1H, m)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3424, 2961, 2935, 2874, 1580, 1467, 1382, 1099, 719, 592

【0050】2-カルボキシメチル-3-トリ-n-ブチルホスホニオブロバナート167.6g (0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、純水300mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、メタンスルホン酸48.1g (0.5モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、融点86~88℃の白色固体214.8gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、98.0%で、硝酸銀滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は以下のとおりであった。

【0051】FAB-MS (Pos.): 333

¹H-NMR (TMS, δ): 0.96 (9H, t, J = 6.6Hz), 1.42~1.61 (12H, m), 2.20~2.32 (6H, m), 2.32~2.75 (2H, m), 2.77 (3H, s), 2.78~3.00 (2H, m), 3.18~3.25 (1H, m), 8.69 (2H, s)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2963, 2931, 2875, 1725, 1466, 1413, 1201, 1060, 786, 563

【0052】

【発明の効果】本発明の第四級ホスホニウム無機酸塩は、上記したように純度が95%以上かつ、実質的に遊離のハロゲン不含有の化合物であるので、各種産業分野、例えばハロゲンイオンが微量でも混入するのを嫌う半導体素子、電池、コンデンサー等の電子材料分野における、触媒、電解質、添加剤等に特に好適である。また、本発明の製造方法によれば工業的に有利な方法で得ることができるので工業的に利用価値は極めて大である。